УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОЛОВА, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗОМ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

В.В. Коробочкин, Е.А. Ханова

Томский политехнический университет
E-mail: vkorobochkin@mail.ru

Методами дифференциально-термического, рентгенофазового анализов изучена пористая структура диоксида олова, синтезированного электролизом на переменном токе. Показано, что полученный продукт обладает высокими значениями удельной площади поверхности и сорбционной емкости. Выявлены закономерности изменения текстурных характеристик продуктов от температуры обработки.

В аналитических системах контроля окружающей среды широкое распространение получили сенсорные датчики на основе полупроводниковых оксидов металлов, обладающих высокой дисперсностью и развитой поверхностью.

Перспективным материалом для создания высокочувствительных газовых датчиков является диоксид олова. Широкий спектр методов, применяемых для синтеза SnO_2, от получения тонких поликристаллических пленок [1, 2] до массивных образцов [3, 4], свидетельствует об актуальности разработок в данной области [5].

Настоящая работа посвящена исследованию фазового состава и характеристик пористой струк-

туры продукта окисления металлического олова, полученного электролизом с помощью переменного тока. Для приготовления образцов диоксида олова применяли метод электрохимического синтеза с использованием переменного тока промышленной частоты, описанного в работе [6], в растворе хлорида натрия (3 % мас.) при плотности тока 2 А/см^2 и температуре электролита 90 °С. В дальнейшем порошок отмывали от электролита, высушивали на воздухе при 110 °С в течение 4 ч и исследовали методами дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов. Кроме того, образцы для РФА готовили при фиксированных температурах 300 и 600 °С в течение 1,5 ч на воздухе.

ДТА проводили с помощью дериватографа фирмы МОМ (Венгрия) в режиме линейного нагрева в интервале 25...900 °С. В качестве эталона сравнения использовали порошок Al_2O_3, прокаленный при 1500 °С. РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3М ($Cu_{K\alpha}$ – излучение, I = 20 мА, U = 20 кВ). Идентификацию кристаллических фаз осуществляли с помощью данных картотеки ASTM [7].

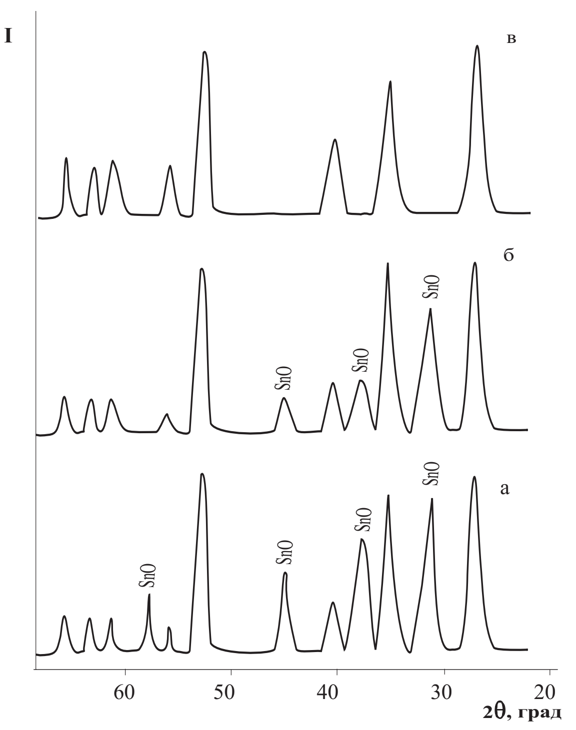


Рис. 1. *Рентгенограммы продукта электролиза олова, прокаленного при температуре: а) 110, б) 300, в) 600 °С*

Согласно рентгенофазовому анализу в сухом образце (рис. 1, *а*) установлено наличие двух кристаллических фаз – SnO и SnO_2. Их образование вполне вероятно в условиях электролиза с использованием переменного тока. Из сопоставления интенсивностей дифракционных максимумов видно, что фаза SnO_2 превалирует. Гало на рентгенограмме при малых углах 2θ может свидетельствовать о наличии небольшого количества аморфной фазы. Образование аморфных продуктов отмечалось ранее при электрохимическом синтезе на переменном токе оксидов алюминия, титана и никеля [8–10].

Из результатов ДТА, термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) (рис. 2) следует, что высушенный продукт удерживает незначительное количество (4...5 % мас.) адсорбционной воды, которая удаляется при прогреве до 300 °С с соответствующей убылью массы образца. Экзотермический эффект в широком интервале температур 220...400 °С не сопровождается существенным изменением массы образца и предположительно связан с кристаллизацией аморфного гидратированного диоксида олова, который в небольшом количестве может образоваться в условиях синтеза и обнаруживается РФА по наличию гало при малых углах. Экзотермический процесс окисления SnO до SnO_2 начинается около 400 °С и сопровождается приростом массы образца, что регистрируется по ТГ. Дальнейшее увеличение температуры до 900 °С не приводит к изменению теплосодержания и массы исследуемого вещества.

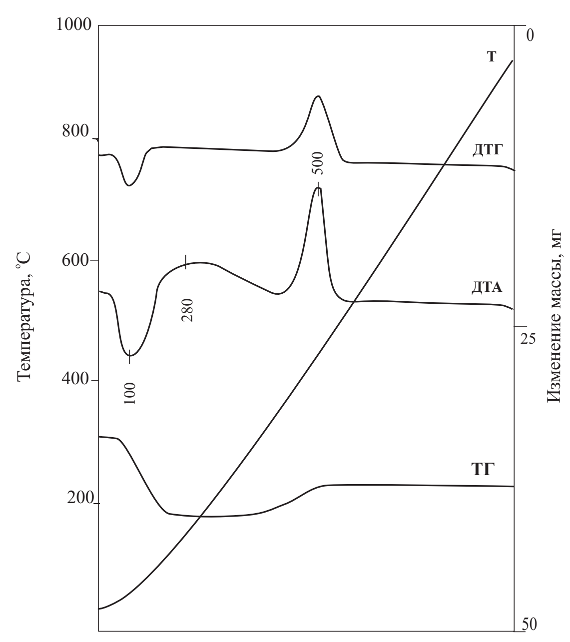


Рис. 2. *Дериватограмма сухого продукта электролиза олова (масса навески 194 мг, конечная температура 900 °С, скорость нагрева 10 град/мин, среда – воздух)*

Рентгенограмма образца, прогретого при 300 °С, свидетельствует об уменьшении количества фазы SnO при прогреве (рис. 1, *б*), а продукт, прокаленный при 600 °С (рис. 1, *в*), уже не содержит оксида олова (II).

Для высушенного и прокаленных при 300 и 600 °С образцов были проведены исследования параметров пористой структуры с помощью адсорбционного метода. Измерения проводили на комбинированном приборе ASAP 2400 Micromeritics (Институт катализа, г. Новосибирск). В качестве газа для определения текстурных характеристик использовали азот как общепринятый стандартный адсорбат. Расчет удельной площади поверхности ($S_{БЭТ}$) проводили в интервале равновесных относительных давлений паров азота P/P_0 = 0,05...0,33 с помощью метода БЭТ (по изотерме адсорбции). При расчетах величина молекулярной посадочной площадки азота в заполненном монослое

принималась равной 0,162 нм². Погрешность измерения величины $S_{БЭТ}$ составляет ± 2,8 отн. % [11].

Суммарный (адсорбционный) объем пор (V_Σ) определяли по величине адсорбции при P/P_0= 0,999, принимая плотность адсорбированного азота как плотность нормальной жидкости. Кривые распределения пор по размерам и средние значения основных характеристик пористой структуры высушенного и прокаленных образцов рассчитывали с использованием специализированных программ, приложенным к указанным приборам. Перед адсорбционными измерениями образцы выдерживали 14...16 ч. при давлении 0,1 Па и температуре 50...60 °С. Результаты измерений представлены в таблице.

Из данных таблицы следует, что сухой образец обладает значительным адсорбционным объемом и высокой удельной площадью поверхности. При этом он характеризуется большим количеством мезопор, чем выгодно отличается от продуктов, полученных методом осаждения [12] и имеющих преимущественно микропористую структуру.

Крупнопористые твердые тела предпочтительны для использования в процессах сорбции и катализа, протекающих в диффузионной области, а также пригодны для изготовления газочувствительных датчиков. Различия между крупно- и микропористными телами сглаживаются только при воздействии высоких температур и, вследствие выравнивания коэффициентов объемной и поверхностной диффузии, процессы спекания протекают с соблюдением пропорциональности в изменениях удельной площади поверхности и адсорбционного объема. Скорость структурных изменений в значительной мере определяется химическим составом, дисперсностью частиц, плотностью их упаковки и характером агрегации.

Таблица. *Параметры пористой структуры продуктов электролиза олова*

Температура образца, °С	$S_{БЭТ}$, м²/г	V_Σ, см³/г	V_μ, см³/г	$d_{пор(ср)}$, нм	$d_{агр(ср)}$, мкм
110	111,5	0,2342	0,0015	20,7	11,9
300	35,5	0,1768	0,0008	21,6	9,4
600	18,1	0,0921	0,0002	22,1	8,9

Определение размеров агрегатов выполняли методом динамического светорассеяния на установке Coulter TA II. Средние значения условного диаметра агрегатов ($d_{агр(ср)}$) для сухого и прокаленных образцов приведены в таблице. Представленные данные свидетельствуют об уменьшении $d_{агр(ср)}$ с ростом температуры обработки и, как показали детальные исследования, это происходит за счет разрушения более крупных агрегатов, но при этом не образуется большого числа мелких частиц. В противном случае не наблюдалось бы существенного сокращения $S_{БЭТ}$, с ростом температуры по сравнению с сухим образцом.

Важной эксплуатационной характеристикой SnO_2, применяемого в гетерогенных процессах, является распределением пор по размерам. На рис. 3 приведены диаграммы, из которых видно, что сухой образец (рис. 3, *а*) характеризуется преобладанием мезопор с условным диаметром 27...60 нм. С ростом температуры обработки максимум среднего диаметра пор незначительно смещается в область более высоких значений (рис. 3, *б*, *в*).

Обращает внимание тот факт, что за счет большого количества мезопор адсорбционный объем порошка SnO_2, полученного электролизом на переменном токе, в 2 раза больше, чем для образцов, синтезированных методом осаждения [12].

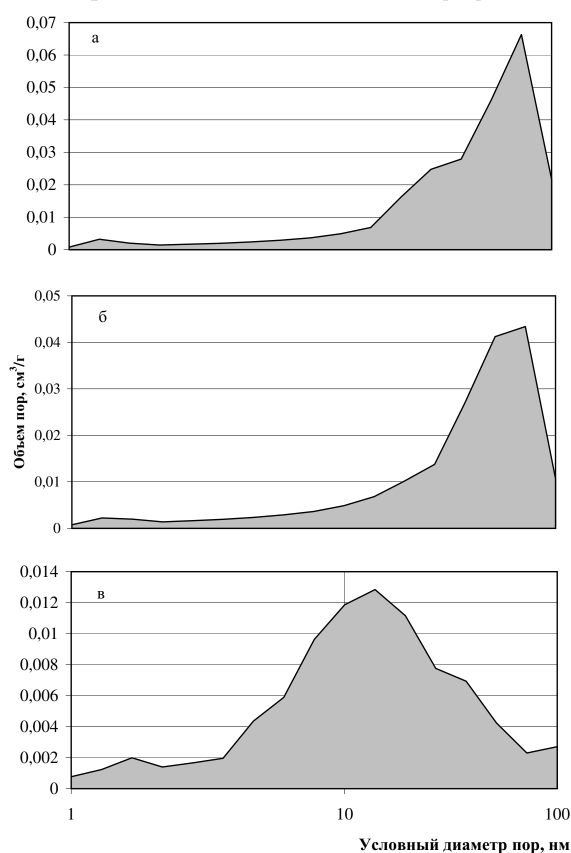


Рис. 3. *Распределение пор по размерам продукта электролиза олова, прокаленного при температурах: а) 110, б) 300, в) 600 °С*

Электронно-микроскопические исследования сухого образца показали, что структура SnO_2 представлена агрегатами, состоящими из частиц, имеющих форму тонких пластинок. Авторами [5] доказано, что такая двумерная структура обладает высокой стабильностью к процессам рекристаллизации в условиях длительного нагрева, что способствует долговременной стабильной работе сенсора.

Заключение

Методом электрохимического синтеза с использованием переменного синусоидального тока промышленной частоты синтезированы образцы диоксида олова, имеющие высокую удельную площадь поверхности и значительный адсорбционный объем с преобладающим количеством мезопор. Характеристики пористой структуры полученного материала позволяют предположить, что он может быть использован в качестве сорбента и для изготовления сенсорных датчиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозова Н.В., Гаськов А.М., Кузнецова Т.А., Путилин Ф.Н., Румянцева М.Н., Штанов В.И. Получение поликристаллических пленок SnO и SnO_2 (CuO) методом лазерной абляции // Неорганические материалы. — 1996. — Т. 32. — № 3. — С. 326–332.
2. Анищук В.М., Конюшко Л.И., Ярмолович В.А., Горбачевский Д.А., Герасимова Т.Г. Структура и свойства пленок диоксида олова // Неорганические материалы. — 1995. — Т. 31. — № 3. — С. 337–341.
3. Торхов Д.С., Барухин А.А., Чурагулов Б.Р., Румянцева М.Н., Маскимов В.Д. Нанокристаллические порошки SnO_2, синтезированные гидротермальным методом, для сенсоров // Неорганические материалы. — 2003. — Т. 39. — № 11. — С. 1342–1346.
4. Чепик Л.Ф., Трошина Е.П., Мащенко Т.С., Ромаков Д.П., Максимов А.И., Луцкая О.Ф. Исследование кристаллизации SnO_2, полученного золь-гель методом из солей олова разной степени окисления // Журнал прикладной химии. — 2001. — Т. 74. — Вып. 10. — С. 1569–1572.
5. Гаськов А.М., Румянцева Н.М. Выбор материалов для твердотельных газовых сенсоров // Неорганические материалы. — 2000. — Т. 36. — № 3. — С. 369–378.
6. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Коновалов Д.В., Ханова Е.А. Методика определения количества окисленного метала при электролизе на переменном токе // Известия Томского политехнического университета. — 2003. — Т. 306. — № 6. — С. 91–94.
7. ASTM Diffraction date cards and alphabetical and qrouped numerical index of X-ray diffraction date. Philadelphia, ASTM, 1967.
8. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Быстрицкий Л.Д., Ковалевский Е.П. Получение геля гидроксида алюминия электролизом на переменном токе // Неорганические материалы. — 2002. — Т. 38. — № 9. — С. 1087–1090.
9. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Разрушение никеля и кадмия при электролизе переменным током в щелочном электролите // Известия Томского политехнического университета. — 2003. — Т. 306. — № 1. — С. 36–41.
10. Ханова Е.А., Коробочкин В.В. Исследование параметров пористой структуры диоксида титана, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе // Известия Томского политехнического университета. — 2003. — Т. 306. — № 4. — С. 86–91.
11. Drozdov V.A., Fenelonov V.B., Okkel L.G., Gulyaeva T.I., Antonicheva N.V., Sludkina N.S. Investigation of reference catalysis in Boreskov Institute of Catalysis: Texture of referenc platinum catalysts // Applied Catalysis A: General. — 1998. — № 172. — P. 7–13.
12. Гаврилов В.Ю. Адсорбционные исследования микропористой структуры диоксида олова // Кинетика и катализ. — 2000. — Т. 41. — № 2. — С. 304–309.

УДК 66.097